

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-292715

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G09K 3/00  
H01L 21/027

(21)Application number : 08-105921

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1996

(72)Inventor : SATO MITSURU  
OMORI KATSUMI  
IGUCHI ETSUKO  
ISHIKAWA KIYOSHI  
KANEKO FUMITAKE

(54) PRIMARY COATING MATERIAL FOR LITHOGRAPHY AND RESIST MATERIAL FOR LITHOGRAPHY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a primary coating material for lithography capable of sufficiently suppressing the light reflected on a substrate, and forming an accurate resist pattern for the mask pattern without causing intermixing or notching, and having large selectivity ratio, by providing a primary coat layer between the substrate and a resist layer, and to provide a resist material for lithography using the material.

SOLUTION: This primary coating material for lithography contains (A) a UV-absorbent selected from benzophenone compds. having at least one amino group or alkyl-substd. amino group and azomethine compds. and (B) a crosslinking agent selected from nitrogen-contg. compds. having at least two amino groups with substitution of hydroxyalkyl groups or alkoxyalkyl groups. The component (A) and (B) are included by 1:1 to 1:10 weight ratio. The resist material is obtd. by forming the base material above described on a substrate and then forming a radiation sensitive resist layer thereon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3436843

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

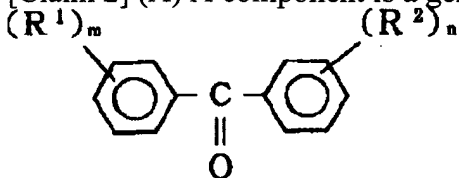
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) and (a) -- a benzophenone system compound with at least one amino group or the alkylation amino group, and (b) -- with the ultraviolet ray absorbent chosen from azomethine system compounds with at least one amino group or the alkylation amino group (B) Substrate material for lithography characterized by containing the cross linking agent chosen from the nitrogen-containing compounds which have at least two amino groups permuted by the hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both at the weight ratio 1:1 thru/or a rate of 1:10.

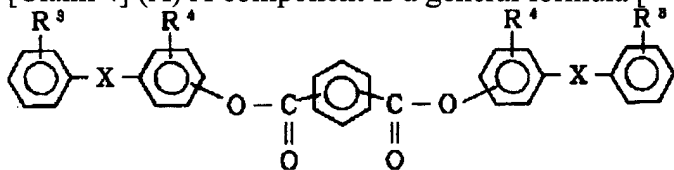
[Claim 2] (A) A component is a general formula [\*\* 1].



It is the substrate material for lithography according to claim 1 which is the benzophenone system compound expressed with (R1 and R2 in a formula are the amino group, an alkylation amino group, or a hydroxyl group, respectively, and at least one of them is an amino group or an alkylation amino group, and n is m and 1, or 2).

[Claim 3] (A) Substrate material for lithography according to claim 1 whose component is the azomethine system compound expressed with general formula Ar-CH=N-Ar' (Ar in a formula and Ar' are aryl groups which have the substituent chosen from the amino group, the alkylation amino group, a hydroxyl group, the nitro group, the halogen atom, the alkyl group, and the alkoxy group, respectively, and at least one in the substituent of Ar and Ar' is an amino group or an alkylation amino group).

[Claim 4] (A) A component is a general formula [\*\* 2].



It is the substrate material for lithography according to claim 1 which is the azomethine system compound expressed with (at least one of these is an amino group or an alkylation amino group, and X is association shown by -CH=N- or -N=CH- although R3 and R4 in a formula are the substituent chosen from the amino group, the alkylation amino group, a hydroxyl group, the nitro group, the halogen atom, the alkyl group, and the alkoxy group, respectively).

[Claim 5] (B) Substrate material for lithography according to claim 1 whose component is the melamine derivative with which the hydrogen atom of the amino group was permuted by the methylol radical, the alkoxy methyl group, or its both.

[Claim 6] The resist ingredient for lithography which prepares the layer of substrate material according to claim 1 to 5 on the substrate for lithography, prepares a radiation sensitivity resist layer on it, and changes.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist ingredient for lithography using the new substrate material for lithography and new it. If it says in more detail, without fully being able to control the reflected light from a substrate and producing INTAMIKISHINGU and notching by preparing between a substrate and a resist layer, this invention gives a faithful resist pattern to a mask pattern, and, moreover, relates to the substrate material for lithography with a big selection ratio, and the resist ingredient for lithography which the layer of this substrate material is made to intervene between a substrate and a resist layer, and changes.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the semiconductor device field, with improvement in the degree of integration of a device, short wavelength-ization of exposure light progresses and the lithography technique using i line (365nm), far ultraviolet rays, and an excimer laser is becoming a nucleus. Since the reflected light from a substrate will become large if short wavelength-ization of such an exposure light progresses, un-arranging according to the reflected light, such as a local distortion of a resist pattern (notching) and degradation of dimensional accuracy, arise. therefore, ARC (Anti-Reflective Coating) which makes an antireflection film intervene between a substrate and a resist layer in order to control such un-arranging -- law comes to attract attention and the antireflection film (substrate material) of former versatility is proposed.

[0003] Although the resist ingredient which prepared the antireflection film which added the ultraviolet ray absorbent between the substrate and the resist layer was in this (JP,59-93448,A), since the polyamine acid and the polybutene sulfonic acid were used for this antireflection film as a resinous principle, when adhesion with a resist layer or a substrate was lacked and time amount passed, exfoliation arose, or there was a fault, such as producing residue (Society for Cutting Up Men), at the time of development.

[0004] In order to improve such a fault, this invention persons proposed previously the substrate material for lithography which made the copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate contain an ultraviolet ray absorbent (JP,6-35201,A). However, it sets to this substrate material and is because of the compatibility between an ultraviolet ray absorbent and a resinous principle being small, When the amount of the ultraviolet ray absorbent which can be blended has a limit, and it blends exceeding the amount, and INTAMIKISHINGU is produced between the resist layers and substrate material layers which are prepared on it and the acid-resisting effectiveness cannot fully be demonstrated, corresponding to detailed-izing of a semiconductor device, the dimensional accuracy of the mask pattern which may fully be satisfied is not acquired. Moreover, although it is desirable to enlarge the ratio of the etch rate of the substrate material to the etch rate of a resist layer, i.e., a selection ratio, in order to raise the fidelity to working capacity or a mask pattern, in this substrate material, this selection ratio cannot be enlarged enough.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation, without fully being able to control the reflected light from a substrate and producing INTAMIKISHINGU and notching by preparing between a substrate and a resist layer, gives a faithful resist pattern to a mask pattern, and is made for the purpose of moreover offering the resist ingredient for lithography using the big substrate material for lithography and this thing of a selection ratio.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention for the ability of the reflected light from a substrate to fully be controlled based on a header and this knowledge, without producing INTAMIKISHINGU and notching, when a certain kind of an ultraviolet ray absorbent and a cross linking agent were

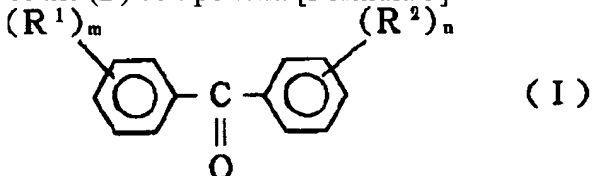
made to contain at a predetermined rate as a result of repeating research wholeheartedly about the presentation of the substrate material for lithography.

[0007] namely, this invention -- (A) and -- a benzophenone system compound with at least one amino group or the alkylation amino group, and (b) -- with the ultraviolet ray absorbent chosen from azomethine system compounds with at least one amino group or the alkylation amino group (B) the cross linking agent chosen from the nitrogen-containing compounds which have at least two amino groups permuted by the hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both The substrate material for lithography characterized by containing at the weight ratio 1:1 thru/or a rate of 1:10 and the resist ingredient for lithography using this substrate material are offered.

[0008]

[Embodiment of the Invention] the ultraviolet ray absorbent of the (A) component in the substrate material for lithography of this invention -- (a) -- a benzophenone system compound with at least one amino group or the alkylation amino group, and (b) -- it is chosen from azomethine system compounds with at least one amino group or the alkylation amino group.

[0009] Especially a limit is a general formula from a place in which the absorbance and the crosslinking reaction promotion operation are excellent although there is nothing that the benzophenone system compound of the aforementioned (a) component should just be what has the amino group or at least one alkylation amino group which has a high absorbance to ultraviolet rays, and has a crosslinking reaction promotion operation to the cross linking agent of the (B) component. [Formula 3]



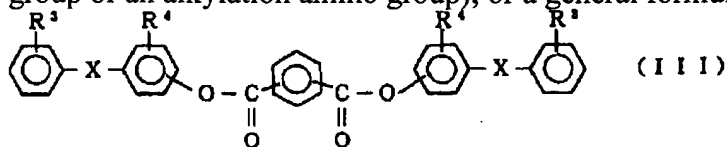
The benzophenone system compound expressed with (R1 and R2 in a formula are the amino group, an alkylation amino group, or a hydroxyl group, respectively, and at least one of them is an amino group or an alkylation amino group, and n is m and 1, or 2) is suitable.

[0010] In said general formula (I), although the alkylation amino groups of R1 and R2 may be any of the monoalkyl permutation amino group and the dialkyl permutation amino group, for example, monochrome, such as a methylamino radical, a dimethylamino radical, an ethylamino radical, a diethylamino radical, n-propylamino radical, a JI-n-propylamino radical, an isopropylamino radical, and a diisopropylamino radical, or the JI low-grade alkylation amino group is mentioned, the JI low-grade alkylation amino group is desirable in these. These R1 and R2 may be mutually the same, and they may differ. Moreover, you may differ, when m is 2, two R1 may be mutually the same, when n is 2, two R2 may be mutually the same, and you may differ.

[0011] As an example of a benzophenone system compound expressed with such a general formula (I) A 2-hydroxy-4'-dimethylamino benzophenone [gram absorbancy-index (Following epsilon and brief sketch) =78.9 in 365nm], 2, a 4-dihydroxy-4'-dimethylamino benzophenone (epsilon= 96.2), Although a 2, 4-dihydroxy-4'-diethylamino benzophenone (epsilon= 87.3), 4, and 4'-screw (diethylamino) benzophenone (epsilon= 102.8), 4, and 4'-screw (dimethylamino) benzophenone (epsilon= 95.0) etc. can be mentioned In these, 4 [ large ] and a 4'-screw (diethylamino) benzophenone are excellent in the acid-resisting effectiveness, and the gram absorbancy index epsilon is suitable for them.

[0012] On the other hand, especially a limit is general formula Ar-CH=N-Ar[ from a place ] ' in which the absorbance and the crosslinking reaction promotion operation are excellent although there is nothing that the azomethine system compound of the aforementioned (b) component should just be what has the amino group or at least one alkylation amino group which has a high absorbance to ultraviolet rays, and has a crosslinking reaction promotion operation to the cross linking agent of the (B) component. (II)

They are the azomethine system compound expressed with (Ar in a formula and Ar' are aryl groups which have the substituent chosen from the amino group, the alkylation amino group, a hydroxyl group, the nitro group, the halogen atom, the alkyl group, and the alkoxy group, respectively, and at least one in the substituent of Ar and Ar' is an amino group or an alkylation amino group), or a general formula. [Formula 4]



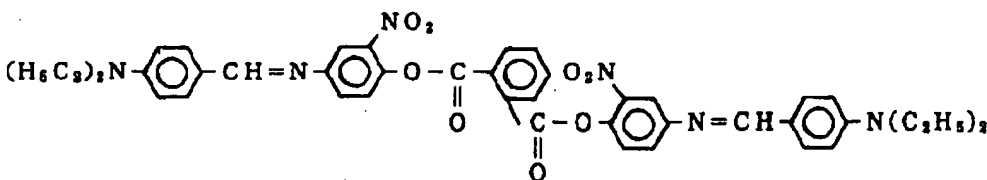
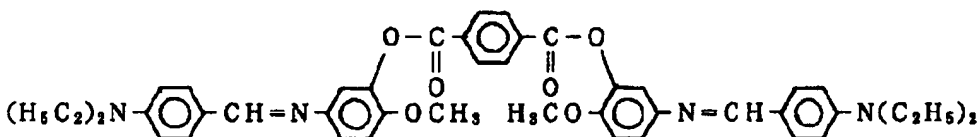
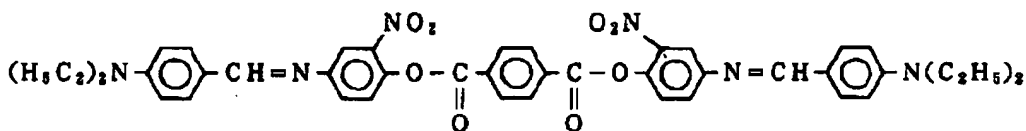
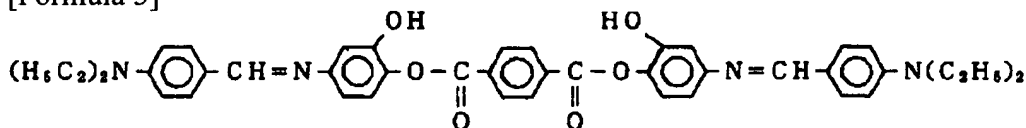
The azomethine system compound expressed with (at least one of these is an amino group or an alkylation amino group, and X is association shown by  $-\text{CH}=\text{N}-$   $\text{N}=\text{CH}-$  although R3 and R4 in a formula the substituent chosen from the amino group, the alkylation amino group, the hydroxyl group, the nitro group, the halogen atom, the alkyl group, and the alkoxy group, respectively) is suitable.

[0013] Said general formula (II) And (III) it may set and the substituent of Ar and Ar' and the alkylation amino group of R3 and R4 may be any of the monoalkyl permutation amino group and the dialkyl permutation amino group. For example, although monochrome, such as a methylamino radical, a dimethylamino radical, an ethylamino radical, a diethylamino radical, n-propylamino radical, a JI-n-propylamino radical, an isopropylamino radical, and a diisopropylamino radical, or the JI low-grade alkylation amino group is mentioned The JI low-grade alkylation amino group is desirable in these. Moreover, as a halogen atom, as an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, and an isopropyl group, are mentioned, and lower alkoxy groups, such as a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, and an isopropoxy group, are mentioned for F, Cl, Br, and I as an alkoxy group, for example. Furthermore, as an aryl group of Ar and Ar', a phenyl group and a naphthyl group are mentioned preferably. Above Ar and Ar' may be mutually the same, you may differ, and R3 and R4 may be mutually the same, and you may differ.

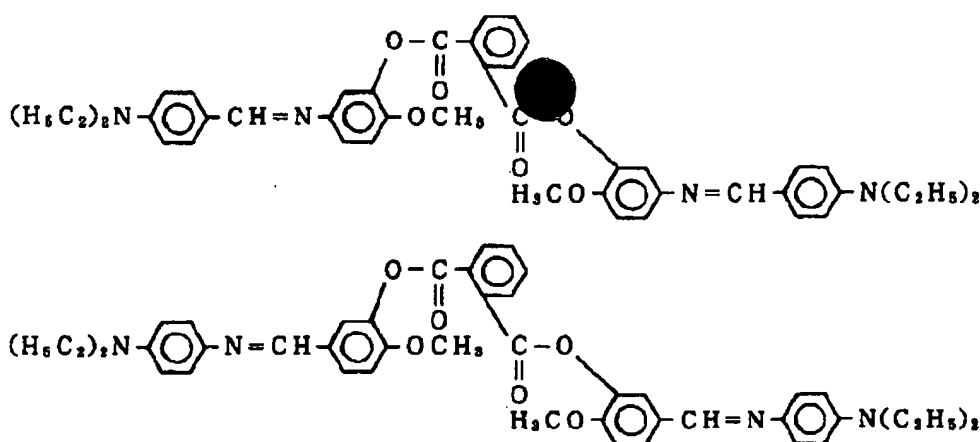
[0014] As an example of an azomethine system compound expressed with said general formula (II) A 3-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 2-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene)-1-naphthylamine, A 2-hydroxy-5-chloro-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, 2, a 4-dihydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 3-nitroglycerine-4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline (epsilon= 115.2), A 2-methyl-4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, Although a 3-hydroxy-4-methoxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline (epsilon= 102.0), a 4-diethylamino-N-(3-hydroxy-4-methoxy benzylidene) aniline, etc. are mentioned In these, a large 3-nitroglycerine-4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline is excellent in the acid-resisting effectiveness, and the gram absorbancy index epsilon is suitable for it.

[0015] Moreover, it is an example of an azomethine system compound expressed with said general formula (III),

[Formula 5]



[Formula 6]

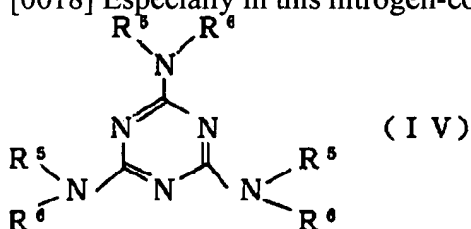


A terephthalic-acid diester compound, a phthalic-acid diester compound, etc. of the azomethine system expressed with \*\*\*\* are mentioned. Since it is hard to sublime the azomethine system compound expressed with this general formula (III) compared with the azomethine system compound expressed with said general formula (II) in the case of heating for forming a substrate material layer, it is advantageous. Since solubility [ as opposed to a solvent in a phthalic-acid diester compound ] is good especially, it is desirable. In this invention, the ultraviolet ray absorbent of this (A) component may be used independently, and may be used combining two or more sorts.

[0016] In this invention substrate material, the cross linking agent chosen from the nitrogen-containing compounds which have at least two amino groups permuted by the hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both as a (B) component is used.

[0017] As such a nitrogen-containing compound, the hydrogen atom of the amino group can mention the melamine permuted by the methylol radical, the alkoxy methyl group, or its both, a urea, guanamine, glycoluril, a succinyl amide, an ethylene urea, etc., for example. These nitrogen-containing compounds are further obtained easily by making a melamine, a urea, guanamine, glycoluril, a succinyl amide, an ethylene urea, etc. react with formalin in ebullition underwater, and methylol-izing them, or this lower alcohol and by making a methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, etc. specifically react, and alkoxy-izing.

[0018] Especially in this nitrogen-containing compound, it is a general formula. [Formula 7]



The melamine derivative expressed with (the at least two pieces are a methylol radical or an alkoxy methyl group although it is that R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> in a formula are the same or a different hydrogen atom, a methylol radical, or an alkoxy methyl group) has well desirable crosslinking reaction nature. As for this melamine derivative, what may exist as a dimer or a trimer and \*\*\*\*\* per melamine ring, a methylol radical, or an alkoxy methyl group six times an average of three or more is desirable.

[0019] As such a melamine derivative, Mx-750 by which an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted per melamine ring of a commercial item, Mw-30 (all are made in Sanwa Chemical) by which an average of 5.8 methoxymethyl radicals are permuted per melamine ring can be used.

[0020] In this invention substrate material, one sort of cross linking agents of this (B) component may be used, and may be used combining two or more sorts. Moreover, the content rate of the ultraviolet ray absorbent of the aforementioned (A) component and the cross linking agent of the (B) component needs to choose the weight ratio 1:1 thru/or in 1:10.

(A) If there are few contents of a component than said range, the reflected light from a substrate cannot fully be controlled, and if [ than said range ] more, other engine performance as substrate material will be spoiled. a substrate -- from -- the reflected light -- depressor effect -- and -- a substrate -- material -- \*\*\*\*\* -- others -- the engine performance -- balance -- a field -- etc. -- from -- (-- A --) -- a component -- (-- B --) -- a component -- being desirable -- content -- a rate -- the weight ratio 1:1.2 thru/or the range of 1:3.5 -- it is .

[0021] The additive which has compatibility in the substrate material for lithography of this invention if needed, For example, an effective 2 as accelerator of crosslinking reaction of (A) component and (B) component, 2', 4, and 4'-tetra-

hydroxy benzophenone, Or an acetic acid, oxalic acid, a maleic acid, ortho hydroxybenzoic acid, 3, 5-dinitro benzoic acid, Organic acids, such as SAX (Mitsubishi Chemicals, Inc. make) marketed a copolymer of 2, 6-dihydroxybenzoic acid, ortho hydroxybenzoic acid, and p-xylylene, can be added in less than 80% of the weight of the range to the solid content of substrate material. Since this acts also as an ultraviolet ray absorbent and the acid-resisting effectiveness of concomitant use [ especially ] of a 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone improves, it is advantageous.

[0022] Moreover, since desired selection ratios differ depending on the class of gas at the time of etching, or the thickness of the substrate material for lithography, in order to consider as the target selection ratio, acrylic resin can be added if needed.

[0023] This acrylic resin Glycidyl (meta) acrylate, methyl (meta) acrylate, The polymer obtained considering alkyl (meta) acrylate, such as ethyl (meta) acrylate and propyl (meta) acrylate, etc. as a raw material monomer is desirable. As such a polymer, weight average molecular weight, for example 10,000-200,000, The copolymer of the poly glycidyl (meta) acrylate, the poly methyl (meta) acrylate, the poly ethyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, and methyl acrylate which are in the range of 20,000-100,000 preferably etc. is mentioned. In addition, acrylate (meta) points out both acrylate and methacrylate here. the inside of these -- the weight ratio 2:8 of glycidyl acrylate and methyl methacrylate thru/or 8:2 -- since the copolymer of 3:7 thru/or 7:3 cannot generate an INTAMIKISHINGU layer easily preferably and the substrate material for lithography of a high selection ratio is obtained, it is especially desirable. As for such acrylic resin, it is advantageous to add in less than 40% of the weight of the range to the solid content of substrate material.

[0024] Furthermore, improvement in spreading nature and the surfactant for striae SHON prevention can be added. as such a surfactant -- Sur -- chlorofluorocarbon SC-103, SR-100 (Asahi Glass Co., Ltd. make), EF-351 (northeast fertilizer company make), and Fluorad Fc- fluorochemical surfactants, such as 431, Fluorad Fc-135, Fluorad Fc-98, Fluorad Fc-430, and Fluorad Fc-176 (Sumitomo 3 M company make), are mentioned, and the addition is good to choose in less than 2000 ppm to the solid content of substrate material.

[0025] As for the substrate material for lithography of this invention, it is desirable to dissolve in a suitable solvent and to use the various addition components used if needed [ the (A) component, the above-mentioned (B) component, and if needed / above-mentioned ] in the form of a solution.

[0026] As such a solvent, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, Ketones, such as a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0027] The resist ingredient for lithography of this invention prepares the layer of said substrate material on the substrate for lithography, and comes to prepare a radiation sensitivity resist layer on it. That to be radiation sensitivity and what is necessary is just what can be developed using an alkali solution as a resist used for formation of this radiation sensitivity resist layer, especially, it is not restricted but both a negative mold and a positive type can be used. The positive resist which contains a naphthoquinonediazide compound and novolak resin as such a radiation sensitivity resist, for example, The positive resist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, Although the negative resist containing the positive resist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which the compound and acid which generate an acid by exposure decompose into, and the solubility over an alkali water solution increases, the compound which generates an acid by exposure, a cross linking agent, and alkali fusibility resin etc. is mentioned It is not limited to these.

[0028] First, in order to manufacture the resist ingredient for lithography of this invention, after carrying out rotation spreading of the substrate material solution which dissolved in the organic solvent which described the substrate material of this invention above, and was prepared with a spinner etc., and the substrate material layer of about 0.05-0.3-micrometer thickness is formed on the substrate for lithography. [ the temperature of 100-300 degrees C ] The substrate material of this invention produces crosslinking reaction at this temperature, and it becomes insoluble to an alkali solution, and is hard coming to form an INTAMIKISHINGU layer with the above-mentioned resist layer. Thus, what is necessary is to carry out rotation spreading of the radiation sensitivity resist with a spinner etc., to dry and just to make a radiation sensitivity resist layer with a thickness of about 0.5-5 micrometers form on this, after forming a substrate

material layer.

[0029] Next, when one example of the operation of the resist ingredient for lithography of this invention obtained by doing in this way is explained, they are g line, i line, and Deep to the radiation sensitivity resist layer of this resist ingredient for lithography first. Heat-treatment is performed after irradiating UV, an excimer laser, X-rays, etc. alternatively through a mask, or irradiating, scanning an electron ray. Subsequently, by carrying out a development, for example using organic alkali water solutions, such as 2 - 10% of the weight of tetramethylammonium hydroxide, and a choline, if it is a positive type and the exposure part of a radiation is a negative mold, dissolution removal of the non-irradiating part will be carried out alternatively, and a resist pattern faithful to a mask pattern will be formed.

[0030] Next, a substrate material layer is patternized by the dry etching method using chlorine gas etc. by using a resist pattern as a mask. In addition, although it is already a well-known approach to silanize the upper resist layer in order to make a selection ratio high, you may carry out combining this silanizing processing. Although it can carry out as one example of such silanizing processing by exposing this resist layer that carried out pattern NINGU for 1 - 60 minutes at the temperature of the range of 30-100 degrees C to the steam of sililation reagents, such as hexamethyldisilazane, a hexa methyl SHIKUROTOI silazane, and other polyfunctional silazanes, after carrying out pattern NINGU of the upper resist, it is not limited to these.

[0031]

[Effect of the Invention] Without fully being able to control the reflected light from a substrate and producing INTAMIKISHINGU and notching by preparing it between a substrate and a resist layer, the substrate material for lithography of this invention gives a faithful resist pattern to a mask pattern, and has the advantage that a selection ratio can moreover be enlarged.

[0032]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the following approaches estimated each property in each example and the example of a comparison.

[0033] (1) Selection ratio :  $Y/X$  was made into the selection ratio, when the etching rate of the upper resist after desiccation was set to  $X$  on the etching conditions indicated in the example 1 and the etching rate of the substrate material layer after desiccation was set to  $Y$ .

[0034] (2) INTAMIKISHINGU : the cross section of a sample was observed with the scanning electron microscope, and the case where O and an INTAMIKISHINGU layer were formed in the case where the INTAMIKISHINGU layer is not formed in the boundary of the upper resist layer and a substrate material layer was made into x.

[0035] (3) Notching : through 0.40-micrometer mask pattern, heat-treatment after exposure and exposure, development, and a series of processings of dry etching were performed on the conditions indicated in the example 1, the several straight-lines-like resist pattern made to form in parallel on the flat surface of a sample was observed, and the case where distortion was produced for what deformation is not accepted in O and in the shape of [ each ] a straight line was made into x.

[0036] (4) The acid-resisting effectiveness : the amount of pattern dimensional changes of the resist to change of the thickness of the resist at the time of performing heat-treatment after exposure and exposure, development, and a series of processings of dry etching through 0.40-micrometer mask pattern on the conditions indicated in the example 1 was calculated. In addition, it is shown that the acid-resisting effectiveness of exposure light is so large that this amount of dimensional changes is small.

[0037] Mx-750(made in Sanwa Chemical) 5g by which an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted per preparation melamine ring of the substrate material solution for example 1(1) lithography, 4 and 4'-screw (diethylamino) benzophenonesg [ 3 ] and 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone 5g is dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 150g. Furthermore fluorochemical surfactant Fc-430 (Sumitomo 3 M company make) 1000ppm are dissolved, and it filters using the membrane filter whose aperture is 0.2 micrometers. The substrate material solution was prepared.

[0038] (2) Spinner spreading of the substrate material solution obtained above (1) on the production silicon wafer of the resist ingredient for lithography was carried out, desiccation processing was performed for 90 seconds at 90 degrees C, subsequently it heated for 5 minutes at 180 degrees C, and the substrate material layer with a thickness of about 0.10 micrometers was formed. Next, spinner spreading of TSMR-iP3300 [the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make] which is the positive type photoresist which consists of a naphthoquinonediazide compound and novolak resin was carried out on the substrate material layer, at 90 degrees C, it dried for 90 seconds, the resist layer of 1.00 micrometers of thickness was formed, and the resist ingredient for lithography was produced.

[0039] (3) After exposing the resist layer of the resist ingredient obtained by the evaluation above (2) through the mask



pattern using NSR-2005i10D (NIKON CORP. make) and performing exposure afterbaking processing (PEB) for 90 seconds at 110 degrees C subsequently, resist patterns were developed in the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and the resist pattern was formed. next, plasma etching system TUE- dry etching was performed at 30mTorr, output 150W, and the temperature of 20 degrees C by making chlorine gas into an etching agent using 1102 [the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make]. Thus, the result of having evaluated the property is shown in Table 1.

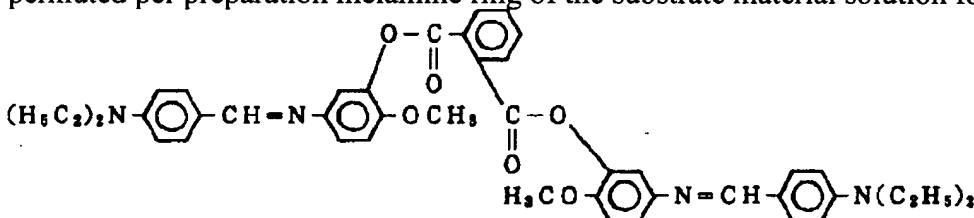
[0040] In the preparation example 1 of the substrate material solution for example 2(1) lithography (1), weight average molecular weight added further 1.3g of copolymers of the glycidyl methacrylate of 60,000, and methyl methacrylate (weight ratio 1:1), and the substrate material solution was prepared like the example 1 (1) except having set propylene-glycol-monomethyl-ether acetate to 190g.

[0041] (2) In production and the evaluation example 1 (2) of the resist ingredient for lithography, except having used what was obtained above (1) as a substrate material solution, after producing the resist ingredient for lithography like an example 1 (2), it evaluated like the example 1 (3). A result is shown in Table 1.

[0042] Mx-750(made in Sanwa Chemical) 5g by which an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted per preparation melamine ring of the substrate material solution for example 3(1) lithography, 3-nitroglycerine-4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline 3g, 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone 5g and weight average molecular weight dissolve 1.3g of copolymers of the glycidyl methacrylate of 60,000, and methyl methacrylate (weight ratio 1:1) in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 190g. Furthermore fluorochemical surfactant Fc-430 (Sumitomo 3 M company make) 1000ppm are dissolved, and it filters using the membrane filter whose aperture is 0.2 micrometers. The substrate material solution was prepared.

[0043] (2) In production and the evaluation example 1 (2) of the resist ingredient for lithography, except having used what was obtained above (1) as a substrate material solution, after producing the resist ingredient for lithography like an example 1 (2), it evaluated like the example 1 (3). A result is shown in Table 1.

[0044] Mx-750(made in Sanwa Chemical) 5g, the formula by which an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted per preparation melamine ring of the substrate material solution for example 4(1) lithography [Formula 8]



It came out, compoundg [ 2 ] and 2 and 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone 4g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 127g, fluorochemical surfactant Fc-430 (Sumitomo 3 M company make) 1000ppm were dissolved further, and the substrate material solution was prepared by filtering using the membrane filter whose aperture is 0.2 micrometers. [ which are expressed ]

[0045] (2) In production and the evaluation example 1 (2) of the resist ingredient for lithography, except having used what was obtained above (1) as a substrate material solution, after producing the resist ingredient for lithography like an example 1 (2), it evaluated like the example 1 (3). A result is shown in Table 1.

[0046] Fc-430 (Sumitomo 3 M company make) 1000ppm whose preparation weight average molecular weight of the substrate material solution for example of comparison (1) lithography is copolymers [ of the glycidyl methacrylate of 60,000 and methyl methacrylate (weight ratio 1:1) ] g [ 9 ] and 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone 5g and a fluorochemical surfactant were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 200g, and the substrate material solution was prepared by filtering using the membrane filter whose aperture is 0.2 micrometers.

[0047] (2) In production and the evaluation example 1 (2) of the resist ingredient for lithography, except having used what was obtained above (1) as a substrate material solution, after producing the resist ingredient for lithography like an example 1 (2), it evaluated like the example 1 (3). A result is shown in Table 1.

[0048]

[Table 1]

	選択比	インターミキシング	ノッチング	反射防止効果
実施例 1	3. 0	○	●	0. 0 1
実施例 2	3. 0	○	○	0. 0 1
実施例 3	2. 9	○	○	0. 0 1
実施例 4	2. 8	○	○	0. 0 2
比較例	2. 4 5	×	×	0. 0 4

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-292715

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 3		G 0 3 F 7/11	5 0 3
C 0 9 K 3/00	1 0 4		C 0 9 K 3/00	1 0 4 B
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-105921

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 佐藤 充

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 大森 克実

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 井口 悦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リソグラフィー用下地材及びそれを用いたリソグラフィー用レジスト材料

## (57) 【要約】

【課題】 基板とレジスト層との間に設けることにより、基板からの反射光を十分に抑制でき、インターミキシングやノッチングを生じることなく、マスクパターンに対して忠実なレジストパターンを与え、しかも選択比の大きなリソグラフィー用下地材及びそれを用いたリソグラフィー用レジスト材料を提供する。

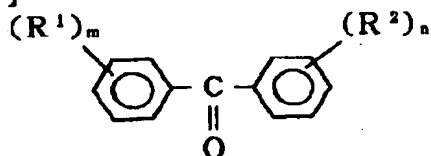
【解決手段】 (A) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつベンゾフェノン系及びアゾメチン系化合物の中から選ばれた紫外線吸収剤と、(B) ヒドロキシアルキル基やアルコキシアルキル基で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれた架橋剤を、重量比1:1ないし1:10の割合で含有するリソグラフィー用下地材、及びこの下地材の層を基板上に設け、その上に放射線感応性レジスト層を設けて成るリソグラフィー用レジスト材料である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつベンゾフェノン系化合物及び(b) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつアゾメチン系化合物の中から選ばれた紫外線吸収剤と、(B) ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれた架橋剤を、重量比1:1ないし1:10の割合で含有することを特徴とするリソグラフィー用下地材。

【請求項2】 (A) 成分が、一般式

【化1】



(式中のR³及びR⁴は、それぞれアミノ基、アルキル置換アミノ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基の中から選ばれた置換基であるが、その少なくとも一方はアミノ基又はアルキル置換アミノ基であり、Xは-CH=N-又は-N=CH-で示される結合である) で表わされるアゾメチン系化合物である請求項1記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項5】 (B) 成分が、そのアミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン誘導体である請求項1記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の下地材の層をリソグラフィー用基板上に設け、その上に放射線感応性レジスト層を設けて成るリソグラフィー用レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なリソグラフィー用下地材及びそれを用いたリソグラフィー用レジスト材料に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、基板とレジスト層との間に設けることにより、基板からの反射光を十分に抑制でき、インターミキシングやノッチングを生じることなく、マスクパターンに対して忠実なレジストパターンを与え、しかも選択比の大きなリソグラフィー用下地材、及びこの下地材の層を基板とレジスト層との間に介在させて成るリソグラフィー用レジスト材料に関するものである。

\* (式中のR¹とR²は、それぞれアミノ基、アルキル置換アミノ基又は水酸基であって、その中の少なくとも1個はアミノ基又はアルキル置換アミノ基であり、m及びnは1又は2である) で表わされるベンゾフェノン系化合物である請求項1記載のリソグラフィー用下地材。

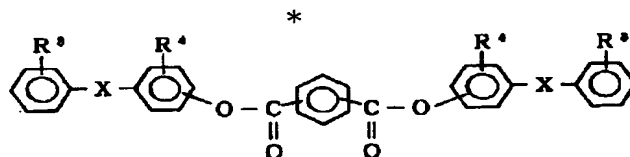
【請求項3】 (A) 成分が、一般式

Ar-CH=N-Ar'

(式中のAr及びAr'は、それぞれアミノ基、アルキル置換アミノ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基の中から選ばれた置換基を有するアリール基であって、Ar及びAr'の置換基のうち、少なくとも1個はアミノ基又はアルキル置換アミノ基である) で表わされるアゾメチン系化合物である請求項1記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項4】 (A) 成分が、一般式

【化2】



【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイス分野においては、デバイスの集積度の向上に伴い、露光光の短波長化が進み、i線(365nm)、遠紫外線、エキシマレーザを用いたリソグラフィー技術が中核となりつつある。このような露光光の短波長化が進むと基板からの反射光が大きくなるため、反射光によるレジストパターンの局所的な歪み(ノッチング)や寸法精度の劣化などの不都合が生じる。したがって、このような不都合を抑制するために、基板とレジスト層との間に反射防止膜を介在させるARC(Anti-Reflective Coating)法が注目されるようになり、これまで種々の反射防止膜(下地材)が提案されている。

【0003】 この中には、例えば、紫外線吸収剤を添加した反射防止膜を基板とレジスト層との間に設けたレジスト材料があるが(特開昭59-93448号公報)、この反射防止膜は、樹脂成分としてポリアミン酸、ポリブテンスルホン酸を用いているため、レジスト層や基板との密着性を欠き、時間が経過すると剥離が生じたり、あるいは現像時に残渣(スカム)を生じるなどの欠点があった。

【0004】 このような欠点を改善するために、本発明者らは、先に、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体に紫外線吸収剤を含有させたリソグラフィー用下地材を提案した(特開平6-35201号公報)。しかしながら、この下地材においては、紫外線吸収剤と樹脂成分との間の相容性が小さいため、配

3

合しうる紫外線吸収剤の量に制限があり、その量を超えて配合した場合、その上に設けるレジスト層と下地材層との間にインターミキシングを生じ、反射防止効果を十分に発揮することができない上、半導体デバイスの微細化に対応して、十分に満足しうるマスクパターンの寸法精度が得られない。また、作業能率やマスクパターンに対する忠実度を高めるには、レジスト層のエッチング速度に対する下地材のエッチング速度の比、すなわち、選択比を大きくすることが望ましいが、この下地材ではこの選択比を十分に大きくすることができない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、基板とレジスト層との間に設けることにより、基板からの反射光を十分に抑制でき、インターミキシングやノッチングを生じることなく、マスクパターンに対して忠実なレジストパターンを与え、しかも選択比の大きなリソグラフィー用下地材、及びこのものを用いたリソグラフィー用レジスト材料を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

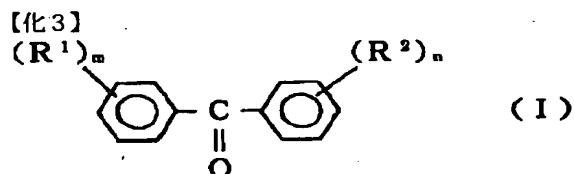
【課題を解決するための手段】本発明者らは、リソグラフィー用下地材の組成について鋭意研究を重ねた結果、ある種の紫外線吸収剤と架橋剤とを所定の割合で含有させると、インターミキシングやノッチングを生じることなく、基板からの反射光を十分に抑制しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(A) (a) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつベンゾフェノン系化合物及び (b) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつアゾメチン系化合物の中から選ばれた紫外線吸収剤と、(B) ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれた架橋剤を、重量比1:1ないし1:10の割合で含有することを特徴とするリソグラフィー用下地材、及びこの下地材を用いたリソグラフィー用レジスト材料を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のリソグラフィー用下地材における、(A) 成分の紫外線吸収剤は、(a) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつベンゾフェノン系化合物及び (b) 少なくとも1個のアミノ基又はアルキル置換アミノ基をもつアゾメチン系化合物の中から選ばれる。

【0009】前記 (a) 成分のベンゾフェノン系化合物は、紫外線に対する高い吸光度を有し、かつ (B) 成分の架橋剤に対し、架橋反応促進作用を有するアミノ基又はアルキル置換アミノ基を少なくとも1個有するものであればよく、特に制限はないが、吸光度及び架橋反応促進作用が優れているところから、一般式



(式中のR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、それぞれアミノ基、アルキル置換アミノ基又は水酸基であって、その中の少なくとも1個はアミノ基又はアルキル置換アミノ基であり、m及びnは1又は2である) で表わされるベンゾフェノン系化合物が好適である。

【0010】前記一般式 (I) において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうちのアルキル置換アミノ基はモノアルキル置換アミノ基及びジアルキル置換アミノ基のいずれであってもよく、例えばメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などのモノ又はジ低級アルキル置換アミノ基が挙げられるが、これらの中でジ低級アルキル置換アミノ基が好ましい。このR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はたがいにより同一であってもよいし、異なってもよい。また、mが2の場合、2つのR<sup>1</sup>はたがいにより同一であってもよいし、異なってもよく、nが2の場合、2つのR<sup>2</sup>はたがいにより同一であってもよいし、異なってもよい。

【0011】このような一般式 (I) で表わされるベンゾフェノン系化合物の例としては、2-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン [365 nmにおけるグラム吸光係数 (以下εと略記) = 78.9]、2,4-ジヒドロキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン (ε=96.2)、2,4-ジヒドロキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン (ε=87.3)、4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (ε=102.8)、4,4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (ε=95.0) などを挙げることができるが、これらの中で、グラム吸光係数εが大きい4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンが反射防止効果に優れ、好適である。

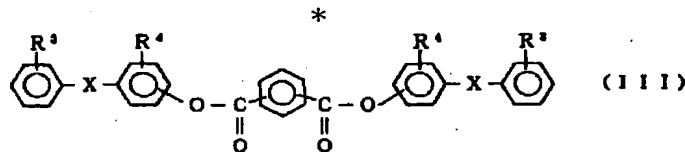
【0012】一方、前記 (b) 成分のアゾメチン系化合物は、紫外線に対する高い吸光度を有し、かつ (B) 成分の架橋剤に対し、架橋反応促進作用を有するアミノ基又はアルキル置換アミノ基を少なくとも1個有するものであればよく、特に制限はないが、吸光度及び架橋反応促進作用が優れているところから、一般式



(式中のAr及びAr'は、それぞれアミノ基、アルキル置換アミノ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基の中から選ばれた置換基を有するアリール基であって、Ar及びAr'の置換基のうち、少なくとも1個はアミノ基又はアルキル置換アミノ

基である)で表わされるアゾメチン系化合物、あるいは一般式

\*【化4】



(式中の $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれアミノ基、アルキル置換アミノ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基の中から選ばれた置換基であるが、その少なくとも一方はアミノ基又はアルキル置換アミノ基であり、 $\text{X}$ は $-\text{CH}=\text{N}-$ 又は $-\text{N}=\text{CH}-$ で示される結合である)で表わされるアゾメチン系化合物が好適である。

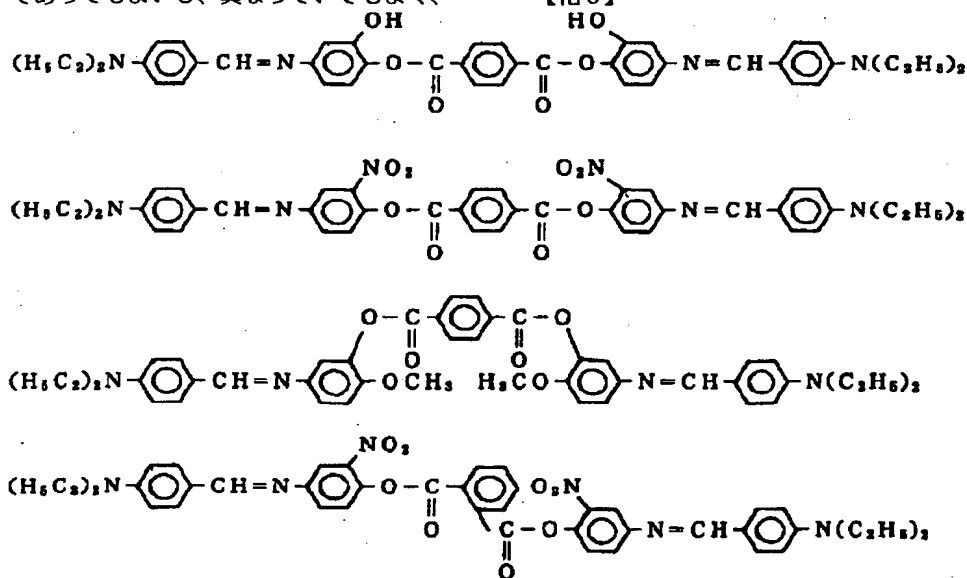
【0013】前記一般式(11)及び(111)において、 $\text{Ar}$ 及び $\text{Ar}'$ の置換基及び $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ のうちのアルキル置換アミノ基はモノアルキル置換アミノ基及びジアルキル置換アミノ基のいずれであってもよく、例えばメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、 $n$ -プロピルアミノ基、ジ- $n$ -プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などのモノ又はジ低級アルキル置換アミノ基が挙げられるが、これらの中でジ低級アルキル置換アミノ基が好ましい。また、ハロゲン原子としては、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ が、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基が、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。さらに、 $\text{Ar}$ 及び $\text{Ar}'$ のアリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく挙げられる。上記 $\text{Ar}$ 及び $\text{Ar}'$ はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、

また、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。

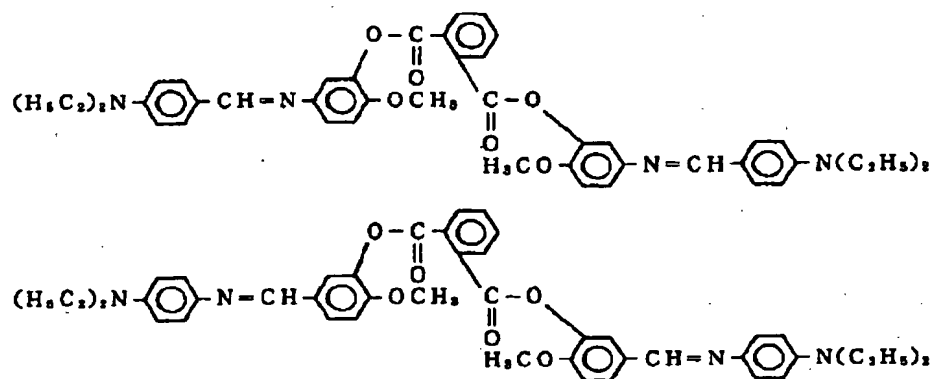
【0014】前記一般式(11)で表わされるアゾメチン系化合物の例としては、3-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、2-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)-1-ナフチルアミン、2-ヒドロキシ-5-クロロ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、2,4-ジヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、3-ニトロ-4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン( $\epsilon=115.2$ )、2-メチル-4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン( $\epsilon=102.0$ )、4-ジエチルアミノ-N-(3-ヒドロキシ-4-メトキシベンジリデン)アニリンなどが挙げられるが、これらの中で、グラム吸光係数 $\epsilon$ が大きい3-ニトロ-4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリンが反射防止効果に優れ、好適である。

【0015】また、前記一般式(111)で表わされるアゾメチン系化合物の例としては、

【化5】



## 【化6】



などで表わされるアゾメチン系のテレフタル酸ジエステル化合物やフタル酸ジエステル化合物などが挙げられる。この一般式 (I) で表わされるアゾメチン系化合物は、前記一般式 (I) で表わされるアゾメチン系化合物に比べて、下地材層を形成するための加熱の際に昇華しにくいので有利である。特に、フタル酸ジエステル化合物が溶剤に対する溶解性がよいため好ましい。本発明においては、この (A) 成分の紫外線吸収剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】本発明下地材においては、(B) 成分として、ヒドロキシルアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2 個有する含窒素化合物の中から選ばれた架橋剤が用いられる。

【0017】このような含窒素化合物としては、例えばアミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン、尿素、グアミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを挙げることができる。これらの含窒素化合物は、例えばメラミン、尿素、グアミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどを反応させてアルコキシ化することにより、容易に得られる。

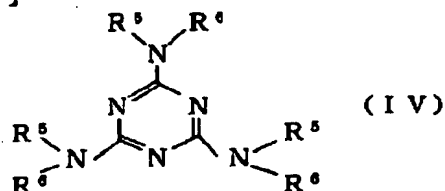
【0018】この含窒素化合物の中では、特に、一般式 (I) で表わされるメラミン誘導体が架橋反応性がよく好ましい。このメラミン誘導体は二量体又は三量体として存在していてもよく、またメラミン環1 個当たり、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3 以上6 未満有するものが好ましい。

【0019】このようなメラミン誘導体としては、市販品のメラミン環1 個当たりメトキシメチル基が平均3.7 個置換されているMx-750、メラミン環1 個当たりメトキシメチル基が平均5.8 個置換されているMw-30 (いずれも三和ケミカル社製) などを用いることができる。

【0020】本発明下地材においては、この (B) 成分の架橋剤は1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記 (A) 成分の紫外線吸収剤と (B) 成分の架橋剤との含有割合は、重量比1:1 ないし1:10 の範囲で選ぶことが必要である。(A) 成分の含有量が前記範囲より少ないと基板からの反射光を十分に抑制することができないし、また前記範囲より多いと下地材としての他の性能がそなわれる。基板からの反射光の抑制効果及び下地材としての他の性能のバランスの面などから、(A) 成分と (B) 成分の好ましい含有割合は、重量比1:1.2 ないし1:3.5 の範囲である。

【0021】本発明のリソグラフィー用下地材には、必要に応じて、相容性のある添加剤、例えば (A) 成分と (B) 成分との架橋反応の促進剤として有効な2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、あるいは酢酸、シュウ酸、マレイン酸、o-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸とp-キシリレンとの共重合体として市販されているSAX (三井東圧化学社製) などの有機酸を、下地材の固形分に対して、80 重量%未満の範囲で添加することができる。特に、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの併用は、これが紫外線吸収剤としても作用し、反射防止効果が向上するので有利である。

【0022】また、エッチング時のガスの種類やリソグラフィー用下地材の膜厚によっては、所望の選択比が異



(式中のR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、同一又は異なる水素原子、メチロール基又はアルコキシメチル基であるが、その少なくとも2 個はメチロール基又はアルコキシメチル基であ

なるので、目的の選択比とするために、必要に応じ、アクリル系樹脂を添加することができる。

【0023】このアクリル系樹脂は、グリシジル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレートなどを原料モノマーとして得られる重合体が好ましく、このような重合体としては、例えば重量平均分子量が1万～20万、好ましくは2万～10万の範囲にあるポリグリシジル（メタ）アクリレート、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとメチルアクリレートとの共重合体などが挙げられる。なお、ここで（メタ）アクリレートは、アクリレートとメタアクリレートの両方を指す。これらの中で、グリシジリアクリレートとメチルメタアクリレートとの重量比2：8ないし8：2、好ましくは3：7ないし7：3の共重合体がインターミキシング層が発生しにくく、高選択比のリソグラフィー用下地材が得られるので、特に好ましい。このようなアクリル系樹脂は、下地材の固形分に対して、40重量%未満の範囲で添加するのが有利である。

【0024】さらに、塗布性の向上やストリーション防止のための界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤としては、サーフロンSC-103、SR-100（旭硝子社製）、EF-351（東北肥料社製）、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176（住友3M社製）などのフッ素系界面活性剤が挙げられ、その添加量は、下地材の固形分に対して、2000ppm未満の範囲で選ぶのがよい。

【0025】本発明のリソグラフィー用下地材は、前述の（A）成分、（B）成分及び必要に応じて用いられる各種添加成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

【0026】このような溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソamilケトン、2-ヘプタノン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることが

できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0027】本発明のリソグラフィー用レジスト材料は、前記下地材の層をリソグラフィー用基板上に設け、その上に放射線感応性レジスト層を設けてなるものである。この放射線感応性レジスト層の形成に用いられるレジストとしては、放射線感応性であって、アルカリ溶液を用いて現像しうるものであればよく、特に制限されず、ネガ型、ポジ型のいずれも用いることができる。このような放射線感応性レジストとしては、例えば、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、露光により酸を発生する化合物、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジストなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】本発明のリソグラフィー用レジスト材料を製造するには、例えば、まず、リソグラフィー用基板上に、本発明の下地材を上記した有機溶剤に溶解して調製した下地材溶液をスピナーなどにより回転塗布したのち、100～300℃の温度でバークし、0.05～0.3μm程度の膜厚の下地材層を形成する。この温度で本発明の下地材は架橋反応を生じ、アルカリ溶液に対して不溶となり、上記レジスト層とのインターミキシング層を形成しにくくなる。このようにして下地材層を形成したのち、この上に放射線感応性レジストをスピナーなどにより回転塗布し、乾燥して、厚さ0.5～5μm程度の放射線感応性レジスト層を形成させればよい。

【0029】次に、このようにして得られた本発明のリソグラフィー用レジスト材料の好適な使用方法の1例について説明すると、まず、このリソグラフィー用レジスト材料の放射線感応性レジスト層に、g線、i線、Deep UV、エキシマレーザ、エックス線などをマスクを介して選択的に照射するか、あるいは電子線を走査しながら照射したのち、加熱処理を施す。次いで、例えば2～10重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドやコリンなどの有機アルカリ水溶液を用いて現像処理することにより、ポジ型であれば放射線の照射部分が、ネガ型であれば非照射部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成される。

【0030】次に、下地材層をレジストパターンをマスクとして、塩素ガスなどを用いたドライエッチング法によりパターン化する。なお、選択比を高くするために上層レジスト層をシリル化することは既に公知の方法であるが、このシリル化処理を組み合わせてもよい。



このようなシリル化処理の1例としては、上層レジストをパターンニングしたのち、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、他の多官能性シラザン類などのシリル化剤の蒸気中、30～100℃の範囲の温度で1～60分間該パターンニングしたレジスト層をさらすことによって行うことができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明のリソグラフィー用下地材は、それを基板とレジスト層との間に設けることにより、基板からの反射光を十分に抑制でき、インターミキシングやノッチングを生じることなく、マスクパターンに対して忠実なレジストパターンを与え、しかも選択比を大きくすることができるという利点がある。

#### 【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例における各特性は以下の方法により評価した。

【0033】(1) 選択比：実施例1に記載したエッチング条件で乾燥後の上層レジストのエッチングレートをXとし、乾燥後の下地材層のエッチングレートをYとした場合、Y/Xを選択比とした。

【0034】(2) インターミキシング：試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、上層レジスト層と下地材層との境界にインターミキシング層が形成されていない場合を○、インターミキシング層が形成されている場合を×とした。

【0035】(3) ノッチング：0.40μmマスクパターンを介し、実施例1に記載した条件で露光、露光後の加熱処理、現像、ドライエッチングの一連の処理を施し、試料の平面上に平行に形成させた数本の直線状レジストパターンを観察し、変形が認められないものを○、各直線状にゆがみを生じた場合を×とした。

【0036】(4) 反射防止効果：0.40μmマスクパターンを介し、実施例1に記載した条件で露光、露光後の加熱処理、現像、ドライエッチングの一連の処理を施した際のレジストの膜厚の変化に対するレジストのパターン寸法変化量を求めた。なお、この寸法変化量が小さいほど、露光光の反射防止効果が大きいことを示す。

#### 【0037】実施例1

##### (1) リソグラフィー用下地材溶液の調製

メラミン環1個当りメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMx-750(三和ケミカル社製)5g、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン3g、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150gに溶解し、さらにフッ素系界面活性剤Fc-430(住友3M社製)1000ppmを溶解し、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いて

ろ過することによって、下地材溶液を調製した。

#### 【0038】(2) リソグラフィー用レジスト材料の作製

シリコンウエーハ上に上記(1)で得られた下地材溶液をスピンナー塗布して、90℃で90秒間乾燥処理を行い、次いで180℃で5分間加熱し、厚さ約0.10μmの下地材層を形成した。次にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTSMR-iP3300[東京応化工業(株)製]を下地材層上にスピンナー塗布して、90℃にて、90秒間乾燥し、膜厚1.00μmのレジスト層を形成し、リソグラフィー用レジスト材料を作製した。

#### 【0039】(3) 評価

上記(2)で得たレジスト材料のレジスト層を、NSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介して露光し、次いで露光後加熱処理(PEB)を110℃で90秒間行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像し、レジストパターンを形成した。次にプラズマエッチング装置TUE-1102[東京応化工業(株)製]を用いて、塩素ガスをエッチング剤として、30mTorr、出力150W、温度20℃にて、ドライエッチングを行った。このようにして特性を評価した結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例2

##### (1) リソグラフィー用下地材溶液の調製

実施例1(1)において、重量平均分子量が60,000のグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレート(重量比1:1)の共重合体1.3gをさらに加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを190gにした以外は、実施例1(1)と同様にして下地材溶液を調製した。

#### 【0041】(2) リソグラフィー用レジスト材料の作製及び評価

実施例1(2)において、下地材溶液として上記(1)で得られたものを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてリソグラフィー用レジスト材料を作製したのち、実施例1(3)と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例3

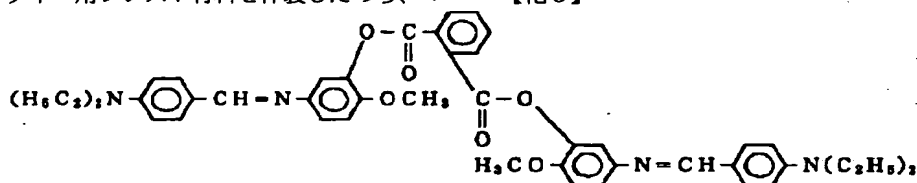
##### (1) リソグラフィー用下地材溶液の調製

メラミン環1個当りメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMx-750(三和ケミカル社製)5g、3-ニトロ-4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン3g、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン5g、重量平均分子量が60,000のグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレート(重量比1:1)の共重合体1.3gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート190gに溶解し、さらにフッ素系界面活性剤Fc-430

(住友3M社製) 1000ppmを溶解し、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、下地材溶液を調製した。

【0043】(2) リソグラフィー用レジスト材料の作製及び評価

実施例1(2)において、下地材溶液として上記(1)で得られたものを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてリソグラフィー用レジスト材料を作製したのち、\*



で表わされる化合物2g、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン4gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート127gに溶解し、さらにフッ素系界面活性剤Fc-430(住友3M社製) 1000ppmを溶解し、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、下地材溶液を調製した。

【0045】(2) リソグラフィー用レジスト材料の作製及び評価

実施例1(2)において、下地材溶液として上記(1)で得られたものを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてリソグラフィー用レジスト材料を作製したのち、実施例1(3)と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0046】比較例

(1) リソグラフィー用下地材溶液の調製  
重量平均分子量が60,000のグリシジルメタクリレ

\*実施例1(3)と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例4

(1) リソグラフィー用下地材溶液の調製  
メラミン環1個当りメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMx-750(三和ケミカル社製) 5g、式

#### 【化8】

ートとメチルメタクリレート(重量比1:1)の共重合体9gと2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン5g及びフッ素系界面活性剤であるFc-430(住友3M社製) 1000ppmをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに溶解し、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、下地材溶液を調製した。

【0047】(2) リソグラフィー用レジスト材料の作製及び評価

実施例1(2)において、下地材溶液として上記(1)で得られたものを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてリソグラフィー用レジスト材料を作製したのち、実施例1(3)と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0048】

#### 【表1】

	選択比	インターミキシング	ノッチング	反射防止効果
実施例1	3.0	○	○	0.01
実施例2	3.0	○	○	0.01
実施例3	2.9	○	○	0.01
実施例4	2.8	○	○	0.02
比較例	2.45	×	×	0.04

フロントページの続き

(72)発明者 石川 清  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 金子 文武  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内